

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-188599

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.Cl.

C09D 11/10
B41M 3/14
B42D 15/10
C09D 11/00

(21)Application number : 06-259317

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 28.09.1994

(72)Inventor : OIWA TSUNEMI
YAMAMOTO YOSHINORI

(30)Priority

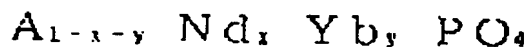
Priority number : 05274938 Priority date : 05.10.1993 Priority country : JP

(54) INK COMPOSITION AND PRINTED MATERIAL PRODUCED BY USING THE SAME INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ink composition containing a dispersant such as an alkylamine, an infrared-emitting fluorescent substance and a binder resin, excellent in dispersion of the infrared-emitting fluorescent substance, having a high emitting intensity and excellent in emission properties.

CONSTITUTION: This ink contains a dispersant composed of an alkylamine (preferably having a 12 to 18C alkyl group) and/or a phosphate (preferably methacryloyl-based phosphate), an infrared-emitting fluorescent substance (preferably a compound of the formula [A is Al, Bi, B, In, Ga, So, Gd, Ce, Y, Lu or La; (x) is 0 to 0.9 and (y) is 0 to 0.9; 0<x+y≤1]) and a binder resin in combination.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3491101

[Date of registration] 14.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188599

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/10	P S Y			
B 4 1 M 3/14				
B 4 2 D 15/10	5 0 1 P			
C 0 9 D 11/00	P S Z			

審査請求 未請求 請求項の数26 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-259317	(71) 出願人	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(22) 出願日	平成6年(1994)9月28日	(72) 発明者	大岩 恒美 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-274938	(72) 発明者	山本 芳典 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)10月5日	(74) 代理人	弁理士 高岡 一春
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 インク組成物およびこのインク組成物を用いた印刷物

(57) 【要約】

【目的】 アルキルアミンおよびリン酸塩から選ばれる少なくともいずれか1種の分散剤を、赤外発光蛍光体および結合剤樹脂とともに含有させて、赤外発光蛍光体の分散性がよく発光特性に優れたインク組成物を得、このインク組成物を用いて発光特性に優れた赤外発光層を有する印刷物を得る。

【構成】 アルキルアミンおよびリン酸塩から選ばれる少なくともいずれか1種の分散剤を、赤外発光蛍光体および結合剤樹脂とともに含有させたインク組成物、およびこのインク組成物を用いてベースフィルム上に赤外発光層を形成した印刷物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルキルアミンおよびリン酸塩から選ばれる少なくともいずれか 1 種の分散剤を、赤外発光蛍光体および結合剤樹脂とともに含有させたことを特徴とするインク組成物

【請求項 2】 アルキルアミンが、炭素数が 12 から 18 のアルキル基を有するアルキルアミンである請求項 1 記載のインク組成物

【請求項 3】 リン酸塩が、メタクリロイル系ホスフェートである請求項 1 記載のインク組成物

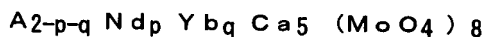
【請求項 4】 赤外発光蛍光体が、一般式 $A_{1-x-y}Nd_xY_byPO_4$

(但し、A は Al, Bi, B, In, Ga, Sc, Gd, Ce, Y, Lu, La から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 < x + y \leq 1$ である。) で表される赤外発光蛍光体である請求項 1 記載のインク組成物

【請求項 5】 赤外発光蛍光体が、Nd および Yb から選ばれる少なくとも 1 種の元素化合物に、オルトリン酸または一般式 $M_3-zHzPO_4$ (但し、M はアルカリまたはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種以上であり、 $0 \leq z < 3$ である。) で表されるリン酸塩を加えて焼成し、次いで空冷した後、50℃以上の水熱で処理して得られる請求項 4 記載の赤外発光蛍光体である請求項 1 記載のインク組成物

【請求項 6】 赤外発光蛍光体が、Nd および Yb から選ばれる少なくとも 1 種の元素化合物と、Al, Bi, B, In, Ga, Sc, Gd, Ce, Y, Lu, La から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素化合物とを併用した原料粉末に、オルトリン酸または一般式 $M_3-zHzPO_4$ (但し、M はアルカリまたはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種以上であり、 $0 \leq z < 3$ である。) で表されるリン酸塩を加えて焼成し、次いで空冷した後、50℃以上の水熱で処理して得られる請求項 4 記載の赤外発光蛍光体である請求項 1 記載のインク組成物

【請求項 7】 赤外発光蛍光体が、一般式



(但し、A は Al, Bi, B, In, Ga, Sc, Gd, Ce, Y, Lu, La から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素であり、 $0 \leq p \leq 2$ 、 $0 \leq q \leq 2$ 、 $0 < p + q \leq 2$ である。) で表される赤外発光蛍光体である請求項 1 記載のインク組成物

【請求項 8】 赤外発光蛍光体が、Nd および Yb から選ばれる少なくとも 1 種の元素化合物に、酸化モリブデンおよび炭酸カルシウムを加えて焼成し、次いで空冷した後、50℃以上の水熱で処理して得られる請求項 7 記載の赤外発光蛍光体である請求項 1 記載のインク組成物

【請求項 9】 赤外発光蛍光体が、Nd および Yb から選ばれる少なくとも 1 種の元素化合物と、Al, Bi,

B, In, Ga, Sc, Gd, Ce, Y, Lu, La から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素化合物とを併用した原料粉末に、酸化モリブデンおよび炭酸カルシウムを加えて焼成し、次いで空冷した後、50℃以上の水熱で処理して得られる請求項 7 記載の赤外発光蛍光体である請求項 1 記載のインク組成物

【請求項 10】 赤外発光蛍光体が、粒子径 0.1 μm 以上 2 μm 以下の赤外発光蛍光体である請求項 1、請求項 4、請求項 5、請求項 6、請求項 7、請求項 8 または請求項 9 記載のインク組成物

【請求項 11】 結合剤樹脂が紫外線硬化型樹脂である請求項 1 記載のインク組成物

【請求項 12】 結合剤樹脂が水溶性樹脂である請求項 1 記載のインク組成物

【請求項 13】 インク組成物中に、さらに伝導助剤を含有させた請求項 1 記載のインク組成物

【請求項 14】 アルキルアミンおよびリン酸塩から選ばれる少なくともいずれか 1 種の分散剤を、赤外発光蛍光体および結合剤樹脂とともに含有させたインク組成物をベースフィルム上に印刷または印字して赤外発光層を形成したことを特徴とする印刷物

【請求項 15】 アルキルアミンが、炭素数が 12 から 18 のアルキル基を有するアルキルアミンである請求項 14 記載の印刷物

【請求項 16】 リン酸塩が、メタクリロイル系ホスフェートである請求項 14 記載の印刷物

【請求項 17】 赤外発光蛍光体が、一般式 $A_{1-x-y}Nd_xY_byPO_4$

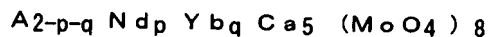
(但し、A は Al, Bi, B, In, Ga, Sc, Gd, Ce, Y, Lu, La から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 < x + y \leq 1$ である。) で表される赤外発光蛍光体である請求項 14 記載の印刷物

【請求項 18】 赤外発光蛍光体が、Nd および Yb から選ばれる少なくとも 1 種の元素化合物に、オルトリン酸または一般式 $M_3-zHzPO_4$ (但し、M はアルカリまたはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種以上であり、 $0 \leq z < 3$ である。) で表されるリン酸塩を加えて焼成し、次いで空冷した後、50℃以上の水熱で処理して得られる請求項 17 記載の赤外発光蛍光体である請求項 14 記載の印刷物

【請求項 19】 赤外発光蛍光体が、Nd および Yb から選ばれる少なくとも 1 種の元素化合物と、Al, Bi, B, In, Ga, Sc, Gd, Ce, Y, Lu, La から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素化合物とを併用した原料粉末に、オルトリン酸または一般式 $M_3-zHzPO_4$ (但し、M はアルカリまたはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種以上であり、 $0 \leq z < 3$ である。) で表されるリン酸塩を加えて焼成し、次いで空冷した後、50℃以上の水熱で処理して得られる請求

項 17 記載の赤外発光蛍光体である請求項 14 記載の印刷物

【請求項 20】 赤外発光蛍光体が、一般式



(但し、AはAl、Bi、B、In、Ga、Sc、Gd、Ce、Y、Lu、Laから選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、 $0 \leq p \leq 2$ 、 $0 \leq q \leq 2$ 、 $0 < p + q \leq 2$ である。)で表される赤外発光蛍光体である請求項 14 記載の印刷物

【請求項 21】 赤外発光蛍光体が、NdおよびYbから選ばれる少なくとも1種の元素化合物に、酸化モリブデンおよび炭酸カルシウムを加えて焼成し、次いで空冷した後、50℃以上の水熱で処理して得られる請求項 20 記載の赤外発光蛍光体である請求項 14 記載の印刷物

【請求項 22】 赤外発光蛍光体が、NdおよびYbから選ばれる少なくとも1種の元素化合物と、Al、Bi、B、In、Ga、Sc、Gd、Ce、Y、Lu、Laから選ばれる少なくとも1種以上の元素化合物とを併用した原料粉末に、酸化モリブデンおよび炭酸カルシウムを加えて焼成し、次いで空冷した後、50℃以上の水熱で処理して得られる請求項 20 記載の赤外発光蛍光体である請求項 14 記載の印刷物

【請求項 23】 赤外発光蛍光体が、粒子径 0.1μm以上2μm以下の赤外発光蛍光体である請求項 14、請求項 17、請求項 18、請求項 19、請求項 20、請求項 21または請求項 22 記載の印刷物

【請求項 24】 結合剤樹脂が紫外線硬化型樹脂である請求項 14 記載の印刷物

【請求項 25】 結合剤樹脂が水溶性樹脂である請求項 14 記載の印刷物

【請求項 26】 インク組成物中に、さらに伝導助剤を含有させた請求項 14 記載の印刷物

【発明の詳細な説明】

【0001】

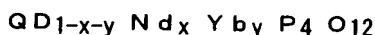
【産業上の利用分野】この発明は赤外光で励起されて赤外波長領域で発光する赤外発光蛍光体を含むインク組成物およびこのインク組成物を用いて印刷あるいは印字した印刷物に関し、さらに詳しくは、赤外発光蛍光体の分散性がよく発光特性に優れたインク組成物、並びにこのインク組成物を用いて印刷あるいは印字し、発光特性に優れた赤外発光層を設けた印刷物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、偽造防止と秘密の保持を図るため、赤外波長領域で発光する赤外発光蛍光体を用いたインク組成物を使用して、カタログ等の印刷物などに、肉眼では見えないステルスバーコード等の赤外発光層を印刷し、このコード情報を光学的に読み取る装置で読み取って、その商品の特徴、価格等の情報あるいは種々の個人情報等を得ることが行われており(特公昭61-18231号、特開昭53-9600号)、プリペイドカー

ドやIDカード、磁気カードなどのプラスチック製基板や磁性層等にも、この種の赤外発光層を印刷することが試みられている。

【0003】そして、この種の赤外発光層を印刷するインク組成物に使用する赤外発光蛍光体としては、たとえば、一般式



(但し、QはLi、Na、K、Rb、Csからなる群から選択された少なくとも1種以上の元素であり、DはSc、Y、La、Ce、Gd、Lu、Ga、Inからなる群から選択された少なくとも1種以上の元素であって、 $0.05 \leq x \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.95$ 、 $x + y \leq 1.0$ である。)で表されるリン酸系赤外発光蛍光体がよく使用されている。(特公昭53-40594号)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、一般に使用される赤外発光蛍光体は分散性が悪くて、十分な発光強度を有するインク組成物が得られにくく、特に、前記一般式で表されるリン酸系赤外発光蛍光体は、粒子径が7μm以上と大きいと、結合剤樹脂として紫外線硬化型樹脂を用いる場合やオフセット印刷、さらにインクジェットプリンタによる印字等に使用する際、粉砕する必要があり、粉砕すると赤外発光蛍光体の結晶性や組成が損なわれて、分散性が著しく劣化し、また発光強度が大幅に低下して残光も短くなるという難点がある。

【0005】また、これらの赤外発光蛍光体の分散性を改善するため、分散剤として、一般に、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩およびアルキルフェノールなどの界面活性剤が使用されているが、これらを使用しても十分な分散性は確保できないという問題があった。

【0006】この発明は、このような従来の赤外発光蛍光体の分散性を改善し、高い発光強度を有する発光特性に優れたインク組成物、およびこのインク組成物を用いて印刷あるいは印字し、発光特性に優れた赤外発光層を設けた印刷物を得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は、アルキルアミンおよびリン酸塩から選ばれる少なくともいずれか1種の分散剤を、赤外発光蛍光体および結合剤樹脂とともに含有させることによって、赤外発光蛍光体の分散性を良好にし、高い発光強度を有する発光特性に優れたインク組成物を得、このインク組成物を用いて発光特性に優れた赤外発光層を有する印刷物を得たものである。

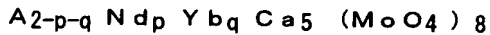
【0008】また、一般式



(但し、AはAl、Bi、B、In、Ga、Sc、Gd、Ce、Y、Lu、Laから選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 < x + y \leq 1$ である。)で表される発光強度が高くかつ残

光が長い微粒子のリン酸系赤外発光蛍光体を使用し、アルキルアミンおよびリン酸塩から選ばれる少なくともいずれか1種の分散剤と併用することによって、結合剤樹脂として紫外線硬化型樹脂を用いる場合やオフセット印刷、さらにインクジェットプリンタによる印字等に好適に使用できる発光特性に優れたインク組成物を得、このインク組成物を用いて発光特性に優れた赤外発光層を有する印刷物を得たものである。

【0009】さらに、一般式



(但し、AはAl, Bi, B, In, Ga, Sc, Gd, Ce, Y, Lu, Laから選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、 $0 \leq p \leq 2$ 、 $0 \leq q \leq 2$ 、 $0 < p + q \leq 2$ である。)で表されるモリブデン酸系赤外発光蛍光体を使用し、アルキルアミンおよびリン酸塩から選ばれる少なくともいずれか1種の分散剤と併用することによって、結合剤樹脂として紫外線硬化型樹脂を用いる場合やオフセット印刷、さらにインクジェットプリンタによる印字等に好適に使用できる発光特性に優れたインク組成物を得、このインク組成物を用いて発光特性に優れた赤外発光層を有する印刷物を得たものである。

【0010】この発明において、インク組成物中に含有させるアルキルアミンおよびリン酸塩は、ともに赤外発光蛍光体の表面に良好に付着して結合剤樹脂との親和性を良好にし、赤外発光蛍光体を結合剤樹脂中に良好に分散する。

【0011】アルキルアミンとしては、アルキル基の炭素数が12~18のものが好ましく使用され、このアルキルアミンのアルキル基は直鎖でも分岐アルキルでもよく、不飽和基や芳香族基を含んでもよい。具体例としては、たとえば、ドデシルアミン、ステアリルアミン、ミリスチルアミンなどが挙げられ、分散性の点からドデシルアミンがより好ましく使用される。

【0012】また、リン酸塩としては、たとえば、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートなどが好ましく使用され、分散性の点からメタクリロイル系ホスフェートがより好ましく使用される。

【0013】このようなアルキルアミンおよびリン酸塩は、いずれか一種を使用してもよいが両者を同時に使用してもよく、使用量は、赤外発光蛍光体に対して0.1重量%より少なくても赤外発光蛍光体の分散性を十分に改善することができず、5重量%より多くなると再凝集したり、あるいは印刷物としたとき粉落ちの原因となるため赤外発光蛍光体に対して0.1~5重量%の範囲内で使用するのが好ましい。

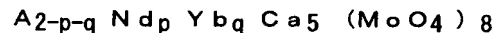
【0014】また、使用される赤外発光蛍光体および結合剤樹脂は、従来一般に使用されるものがいずれも使用

され、結合剤樹脂として水溶性樹脂を使用するときは、粒子径が7 μ m以上の従来から使用されるリン酸系赤外発光蛍光体なども好適に使用される。

【0015】しかしながら、結合剤樹脂として紫外線硬化型樹脂を用いる場合や、水溶性樹脂を用いてインクジェットプリンタによる印字を行う場合、さらに水溶性樹脂以外の結合剤樹脂を用いてオフセット印刷等を行う場合は、粒子径が小さくて発光強度の高い赤外発光蛍光体を使用され、たとえば、一般式



(但し、AはAl, Bi, B, In, Ga, Sc, Gd, Ce, Y, Lu, Laから選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 < x + y \leq 1$ である。)で表されるリン酸系赤外発光蛍光体や、一般式



(但し、AはAl, Bi, B, In, Ga, Sc, Gd, Ce, Y, Lu, Laから選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、 $0 \leq p \leq 2$ 、 $0 \leq q \leq 2$ 、 $0 < p + q \leq 2$ である。)で表されるモリブデン酸系赤外発光蛍光体を使用される。

【0016】この種のリン酸系赤外発光蛍光体の内、テトラリン酸系の赤外発光蛍光体は、NdおよびYbから選ばれる少なくとも1種の元素化合物と、必要な場合、Li, Na, K, Rb, Csから選ばれる少なくとも1種以上の元素化合物と、Sc, Y, La, Ce, Gd, Lu, Ga, Inから選ばれる少なくとも1種以上の元素化合物とを併用した原料粉末に、リン酸水素アンモニウムに代表されるテトラリン酸塩を加えて焼成し、焼成終了後、直ちに炉から取り出して急冷し、次いで50℃以上の水熱で処理し、過剰のリン酸塩などの不純物を除去して得られるもので、粒子径を7 μ m以下で種々に調整することができ、粒子径1 μ m以下の微粒子の発光強度が非常に高い赤外発光蛍光体を得ることができて、微粉砕することなくそのままインク組成物に使用できる。

【0017】また、オルトリン酸系の赤外発光蛍光体は、NdおよびYbから選ばれる少なくとも1種の元素化合物と、必要な場合、Al, Bi, B, In, Ga, Sc, Gd, Ce, Y, Lu, Laから選ばれる少なくとも1種以上の元素化合物を併用した原料粉末に、オルトリン酸または一般式 $M_3-ZH_2PO_4$ (但し、Mはアルカリまたはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種以上であり、 $0 \leq z < 3$ である。)で表されるリン酸塩を加えて焼成し、次いで空冷した後、50℃以上の水熱で処理し、過剰のリン酸塩などの不純物を除去して得られるもので、粒子径を7 μ m以下で種々に調整することができ、粒子径1 μ m以下の微粒子の発光強度が非常に高い赤外発光蛍光体を得ることができて、微粉砕することなくそのままインク組成物に使用できる。

【0018】モリブデン酸系赤外発光蛍光体は、Ndお

よびYbから選ばれる少なくとも1種の元素化合物と、必要な場合、Al, Bi, B, In, Ga, Sc, Gd, Ce, Y, Lu, Laから選ばれる少なくとも1種以上の元素化合物を併用した原料粉末に、酸化モリブデンおよび炭酸カルシウムを加えて焼成し、次いで空冷した後、50℃以上の水熱で処理し、過剰の酸化モリブデンなどの不純物を除去して得られるもので、リン酸系赤外発光蛍光体と同様に、粒状で粒子径1μm未満の微粒子の発光強度が非常に高い赤外発光蛍光体を得られ、微粉砕することなくそのままインク組成物に使用できる。

【0019】しかして、この種のリン酸系赤外発光蛍光体およびモリブデン酸系赤外発光蛍光体は、結合剤樹脂として紫外線硬化型樹脂を用いる場合や、水溶性樹脂を用いてインクジェットプリンタによる印字を行う場合、さらに水溶性樹脂以外の結合剤樹脂を用いてオフセット印刷等を行う場合に好適に使用され、前記の分散剤とともに併用すると、この種のリン酸系赤外発光蛍光体の分散性が改善されて発光強度の高いインク組成物が得られる。

【0020】この種のリン酸系赤外発光蛍光体およびモリブデン酸系赤外発光蛍光体は、Nd、Ybの4f電子の禁制遷移により発光するもので、微粒子であるにもかかわらず発光強度が高いのは、母体とするテトラリン酸塩、オルトリン酸塩およびモリブデン酸塩の結晶性が高く、また多くのNd、Ybを含有することができるためと思われ、さらにアルカリまたはアルカリ土類金属を少量加えることで、さらに結晶性がよくなり発光強度が向上するものと思われる。

【0021】ここで、リン酸系赤外発光蛍光体の原料として使用されるテトラリン酸塩、オルトリン酸または前記一般式で表されるリン酸塩は、単独で使用する他、混合してもよく、高い発光強度を得るためには、前記一般式で表されるリン酸塩のなかでもzの値の大きいものが好ましく使用される。そして、モリブデン酸系赤外発光蛍光体の原料としては、酸化モリブデンが使用される。

【0022】また、NdおよびYb元素の化合物としては、これらの元素の酸化物、塩化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩などが好ましく使用され、Al, Bi, B, In, Ga, Sc, Gd, Ce, Y, Lu, Laなどの元素化合物としては、これらの元素の酸化物、塩化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩などが好ましく使用される。そして、焼成は原材料をルツボに入れ、大気中で400～1500℃の温度、好ましくは500～1000℃の温度で0.5～6時間程度加熱して行われる。

【0023】インク組成物に使用する結合剤樹脂としては、水溶性樹脂の場合、たとえば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、デンプン、ポリアクリル酸ソーダ、ポリメタクリル酸ソーダなどが使用され、溶剤としては水が使用され

る。このとき、赤外発光蛍光体としては、粒子径が0.1～20μmのものが使用され、使用量としては、水溶性樹脂に対して30～90重量%の範囲内にするのが好ましく、60～80重量%の範囲内で使用するのがより好ましい。

【0024】また、水溶性樹脂の場合で、特に、インクジェットプリンタによる印字に使用するときは、たとえば、アクリル酸系重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、脂肪酸アクリレート、グリセリン、ポリエチレングリコールなどが使用され、ポリエチレングリコールの市販品としては、たとえば、いずれもナカライテスク社製のポリエチレングリコール#400、ポリエチレングリコール#300、ポリエチレングリコール#600などが挙げられる。また、ポリビニルアルコールの市販品としては、たとえば、クラレ社製のPVA203、PVA205、PVA207、PVA105、PVA110、信越化学工業社製のPA-0510、MA-05などが挙げられる。

【0025】この場合、溶剤としては、水の他、エタノールやメチルエチルケトンなどが単独でもしくは混合して使用され、この他、特に、LiNO₃、LiClなどの電気伝導度調節剤が併用される。

【0026】また、このとき使用される赤外発光蛍光体としては、粒子径が0.1～2μmのものが使用され、0.3～1μmのものがより好ましく使用される。使用量としては、結合剤樹脂／赤外発光蛍光体の配合比にして0.3～2.0の範囲内で使用され、望ましくは0.5～1.0の範囲内で使用される。また、赤外発光蛍光体の含有率は3～20重量%の範囲内とするのが好ましく、5～10重量%の範囲内とするのがより好ましい。

【0027】さらに、紫外線硬化型樹脂としては、たとえば、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ウレタンアクリレート、アクリルアルキレート、アルキドアクリレート等の多価アクリロイル基ペンダントタイプの紫外線硬化型樹脂などが使用される。

【0028】この紫外線硬化型樹脂は、光開始剤や紫外線吸収剤を添加して用いられ、印刷ないし塗布条件調整のため硬化剤で粘度が調整される。この紫外線硬化型樹脂を使用するとき、赤外発光蛍光体としては、粒子径が0.1～1μmのものが使用され、使用量としては、紫外線硬化型樹脂に対して10～45重量%の範囲内にするのが好ましく、25～35重量%の範囲内で使用するのがより好ましい。

【0029】特に、粒子径が0.1～1μmの赤外発光蛍光体を使用するとき、インク組成物を紙上等に印刷すると、微粒子の赤外発光蛍光体が紙等の基板中に浸透してしまつて赤外発光蛍光体の作用効果が全く発揮されないおそれがあり、紫外線硬化型樹脂を使用したときは、紫外線硬化型樹脂を迅速に硬化して、このような微粒子の

赤外発光蛍光体が紙等の基板中に浸透するのを効果的に抑制することができる。従って、微粒子の赤外発光蛍光体は紫外線硬化型樹脂とともに使用するのが好ましい。

【0030】また、水溶性樹脂および紫外線硬化型樹脂以外の結合剤樹脂としては、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリルシリコン樹脂、アルキッド樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチルアクリレート樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂もしくはこれらの変性物が使用され、これらは単独、または混合して使用される。

【0031】これらの結合剤樹脂を使用するとき、赤外発光蛍光体としては、粒子径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ のものが使用され、使用量としては、結合剤樹脂に対して $30 \sim 90$ 重量%の範囲内にするのが好ましく、 $60 \sim 85$ 重量%の範囲内で使用するのがより好ましい。

【0032】また、これらの結合剤樹脂を溶解する溶剤としては、中、高沸点溶剤が好ましく使用され、たとえば、エチレングリコールモノブチルエーテル、シクロヘキサノン等の高沸点溶剤と、キシレン、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等の中沸点溶剤とを混合したものなどが好適に使用される。

【0033】この発明のインク組成物は常法に準じて調製され、たとえば、アルキルアミンおよびリン酸塩から選ばれる少なくともいずれか1種の分散剤を、赤外発光蛍光体、結合剤樹脂、溶剤などとともに混合分散して調製される。

【0034】そして、このようにして調製されたインク組成物は、スクリーン印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、タンポン印刷など従来の印刷方法で、

リン酸2水素リチウム (LiH_2PO_4)	260.0 重量部
酸化ネオジム (Nd_2O_3)	9.4 "
酸化イットルビウム (Yb_2O_3)	10.9 "
酸化イットリウム (Y_2O_3)	50.2 "

上記組成物を十分に混合し、アルミナ製の蓋付きルツボに充填した後、電気炉に入れ、室温から 750°C まで一定昇温速度で2時間かけて昇温し、次いで、 750°C で2時間焼成した。

【0040】焼成終了後、直ちに電気炉から取り出し、空气中で放冷した。しかる後、ルツボに 100°C の熱湯を入れて煮沸し、赤外発光蛍光体をルツボから取り出し

赤外発光蛍光体 ($\text{Nd}0.1 \text{ Yb}0.1 \text{ Y}0.8 \text{ PO}_4$ 、粒子径 $0.5 \mu\text{m}$)	48.4 重量部
VAGH (米国U.C.C 社製; 塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体)	11.0 "
シクロヘキサノン	38.5 "
ブチルセロソルブ	4.4 "
ドデシルアミン	1.0 "

の組成物をサンドミルで1時間混合分散し、さらに、コロネートL (日本ポリウレタン工業社製; 三官能性低分

紙あるいはポリエチレンテレフタレートフィルムなどのプラスチック製ベースフィルムに直接印刷され、また磁性層等の上にも印刷されて、肉眼では見えないステルスバーコード等の赤外発光層が印刷されたカタログ等の印刷物や、プリペイドカード、IDカード、磁気カードなどが得られる。

【0035】このようにして印刷される赤外発光層の厚さは、印刷方法によって異なり、スクリーン印刷による場合は $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚さにするのが好ましく、 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ の厚さにするのがより好ましい。

【0036】また、オフセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷による場合はいずれの場合も $0.2 \sim 4 \mu\text{m}$ の厚さにするのが好ましく、 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の厚さにするのがより好ましい。さらに、タンポン印刷による場合は $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚さにするのが好ましく、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さにするのがより好ましい。

【0037】この他、このインク組成物は、インクジェットプリンタによる印字などにも好適に使用され、紙あるいはポリエチレンテレフタレートフィルムなどのプラスチック製ベースフィルム上に、発光特性に優れた赤外発光層が印字される。

【0038】なお、インク組成物中には、赤外線を吸収するカーボン以外の種々の顔料や染料、たとえば、レーキッドC (赤色有機顔料)、フタロシアニンブルー (青色有機顔料) などを添加してもよい。

【0039】

【実施例】次ぎに、この発明の実施例について説明する。

実施例 1

て、1規定の硝酸で洗浄し、水洗して、乾燥し、赤外発光蛍光体を得た。得られた赤外発光蛍光体の粒子径は $0.5 \mu\text{m}$ で、組成は $\text{Nd}0.1 \text{ Yb}0.1 \text{ Y}0.8 \text{ PO}_4$ であった。

【0041】次いで、得られた赤外発光蛍光体を使用し、

子量イソシアネート化合物) を 1.1 重量部添加し、0.5 時間混合分散してインク組成物を調製した。そして、こ

のインク組成物を、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5 μ mであった。

赤外発光蛍光体 (Nd0.1 Yb0.1 Y0.8 PO ₄ 、粒子径 0.5 μ m)	37.5	重量部
ノブコマー4510 (サンノブコ社製; 脂肪族5官能アクリレート、紫外線硬化型樹脂)	18.0	"
フォトマー4149SN (ヘンケル社製; 脂肪族3官能アクリレート、紫外線硬化型樹脂)	10.6	"
フォトマー6008 (ヘンケル社製; ポリウレタン系3官能アクリレート、紫外線硬化型樹脂)	44.4	"
イルガキュア907 (チバガイギー社製; 光重合開始剤)	2.1	"
ダロキュア1173 (EMケミカル社製; 光重合開始剤)	3.1	"
ドデシルアミン	0.5	"
ジフェニルー2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート	0.5	"

の組成物を3本ロールで1時間混練してインク組成物を調製した。そして、このインク組成物を、紙上にオフセット印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは1.0 μ mであった。

【0043】実施例3

実施例1における赤外発光蛍光体の製造において、酸化ネオジムを省いた以外は、実施例1と同様にして赤外発光蛍光体を得た。得られた赤外発光蛍光体の粒子径は0.6 μ mで、組成はYb0.11Y0.89PO₄であった。

【0044】次いで、実施例1におけるインク組成物の調製において、実施例1で使用した赤外発光蛍光体 (Nd0.1 Yb0.1 Y0.8 PO₄) に代えて、得られた赤外発光蛍光体 (Yb0.11Y0.89PO₄) を同量使用した以外は、実施例1と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5 μ mであった。

【0045】実施例4

実施例1における赤外発光蛍光体の製造において、酸化イットリウムを省いた以外は、実施例1と同様にして赤外発光蛍光体を得た。得られた赤外発光蛍光体の粒子径は0.6 μ mで、組成はNd0.5 Yb0.5 PO₄であった。

【0046】次いで、実施例1におけるインク組成物の

リン酸2水素アンモニウム [(NH ₄) H ₂ PO ₄]	162.0	重量部
炭酸リチウム (LiCO ₃)	39.6	"
酸化ネオジム (Nd ₂ O ₃)	13.0	"

上記組成物を十分に混合し、アルミナ製の蓋付きルツボに充填した後、電気炉に入れ、室温から650℃まで一定昇温速度で2時間かけて昇温し、次いで、650℃で0.5時間焼成した。

【0050】焼成終了後、直ちに電気炉から取り出し、空气中で放冷した。しかる後、ルツボに100℃の熱湯

赤外発光蛍光体 (LiNdP ₄ O ₁₂ 、粒子径 2.0 μ m)	42.1	重量部
クラレPVA205 (クラレ社製; ビニルアルコール樹脂)	10.5	"
水	52.7	"
ドデシルアミン	0.5	"

【0042】実施例2

実施例1で得られた赤外発光蛍光体を使用し、

調製において、実施例1で使用した赤外発光蛍光体 (Nd0.1 Yb0.1 Y0.8 PO₄) に代えて、得られた赤外発光蛍光体 (Nd0.5 Yb0.5 PO₄) を同量使用した以外は、実施例1と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5 μ mであった。

【0047】実施例5

実施例2におけるインク組成物の調製において、実施例2で使用した赤外発光蛍光体 (Nd0.1 Yb0.1 Y0.8 PO₄) に代えて、実施例3で得られた赤外発光蛍光体 (Yb0.11Y0.89PO₄) を同量使用した以外は、実施例2と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にオフセット印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは1.0 μ mであった。

【0048】実施例6

実施例2におけるインク組成物の調製において、実施例2で使用した赤外発光蛍光体 (Nd0.1 Yb0.1 Y0.8 PO₄) に代えて、実施例4で得られた赤外発光蛍光体 (Nd0.5 Yb0.5 PO₄) を同量使用した以外は、実施例2と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にオフセット印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは1.0 μ mであった。

【0049】実施例7

を入れて煮沸し、赤外発光蛍光体をルツボから取り出して、1規定の硝酸で洗浄し、水洗して、乾燥し、赤外発光蛍光体を得た。得られた赤外発光蛍光体の粒子径は2.0 μ mで、組成はLiNdP₄ O₁₂であった。

【0051】次いで、得られた赤外発光蛍光体を使用し、

の組成物をボールミルで96時間混合分散してインク組成物を調製した。そして、このインク組成物を、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層

赤外発光蛍光体 (Nd _{0.1} Yb _{0.1} Y _{0.8} PO ₄ 、粒子径 0.5 μm)	10.0	重量部
ポリエチレングリコール (ナカライテスク社製; ポリエチレングリコール)	12.0	"
水	65.0	"
ドデシルアミン	0.5	"
LiNO ₃	0.5	"
エタノール	20.0	"

の組成物をサンドミルで混合分散してインク組成物を調製した。そして、このインク組成物を用いて、インクジェットプリンターで紙上に印字した。

【0053】実施例9

実施例8におけるインク組成物の調製において、ポリエ

リン酸2水素アンモニウム [(NH ₄)H ₂ PO ₄]	75.7	重量部
酸化ネオジム (Nd ₂ O ₃)	16.2	"
酸化イットルビウム (Yb ₂ O ₃)	2.2	"
炭酸リチウム (Li ₂ CO ₃)	5.9	"

上記組成物を十分に混合し、アルミナ製の蓋付きルツボに充填した後、電気炉に入れ、室温から650℃まで一定昇温速度で2時間かけて昇温し、次いで、650℃で1時間焼成した。

【0055】焼成終了後、直ちに電気炉から取り出し、空气中で放冷した。しかる後、ルツボに100℃の熱湯を入れて煮沸し、赤外発光蛍光体をルツボから取り出して、1規定の硝酸で洗浄し、水洗して、乾燥し、赤外発光蛍光体を得た。得られた赤外発光蛍光体の粒子径は2.0 μmで、組成はLiNd_{0.9}Yb_{0.1}P₄O₁₂であった。

【0056】次いで、実施例7におけるインク組成物の調製において、実施例7で使用した赤外発光蛍光体 (LiNdP₄O₁₂、粒子径 2.0 μm) に代えて、得られた赤外発光蛍光体 (LiNd_{0.9}Yb_{0.1}P₄O₁₂、粒子径 2.0 μm) を同量使用した以外は、実施例7と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5 μmであった。

【0057】実施例11

実施例1におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンの使用量を 1.0重量部から0.05重量部に変更した以外は、実施例1と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5 μmであった。

【0058】実施例12

酸化モリブデン (MoO ₃)	384.0	重量部
酸化ネオジム (Nd ₂ O ₃)	101.0	"
酸化イットルビウム (Yb ₂ O ₃)	13.1	"
炭酸カルシウム (CaCO ₃)	166.7	"

の厚さは5 μmであった。

【0052】実施例8

実施例1で得られた赤外発光蛍光体を使用し、

チレングリコールに代えてポリビニルアルコール (クラレ社製; PVA203) を同量使用した以外は、実施例8と同様にしてインク組成物を調製し、インクジェットプリンターで紙上に印字した。

【0054】実施例10

実施例1におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンの使用量を 1.0重量部から 2.4重量部に変更した以外は、実施例1と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5 μmであった。

【0059】実施例13

実施例2におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンを省いた以外は、実施例2と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にオフセット印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは 1.0 μmであった。

【0060】実施例14

実施例1におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンに代えてステアリルアミンを同量使用した以外は、実施例1と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5 μmであった。

【0061】実施例15

実施例2におけるインク組成物の調製において、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートに代えてモノ (2-アクリロイルオキシエチル) アシッドホスフェートを同量使用した以外は、実施例2と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にオフセット印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは 1.0 μmであった。

【0062】実施例16

上記組成物を十分に混合し、アルミナ製の蓋付きルツボに充填した後、電気炉に入れ、室温から750℃まで一定昇温速度で2時間かけて昇温し、次いで、750℃で2時間焼成した。

【0063】焼成終了後、直ちに電気炉から取り出し、空气中で放冷した。しかる後、ルツボに100℃の熱湯を入れて煮沸し、赤外発光蛍光体をルツボから取り出して、水洗し、乾燥して、赤外発光蛍光体を得た。得られた赤外発光蛍光体の粒子径は0.6μmで、組成はNd1.8Yb0.2Ca5(MoO₄)₈であった。

【0064】次いで、実施例1におけるインク組成物の調製において、実施例1で使用した赤外発光蛍光体(Nd0.1Yb0.1Y0.8PO₄)に代えて、得られた赤外発光蛍光体(Nd1.8Yb0.2Ca5(MoO₄)₈)を同量使用した以外は、実施例1と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5μmであった。

【0065】実施例17

実施例2におけるインク組成物の調製において、実施例2で使用した赤外発光蛍光体(Nd0.1Yb0.1Y0.8PO₄)に代えて、実施例16で得られた赤外発光蛍光体(Nd1.8Yb0.2Ca5(MoO₄)₈)を同量使用した以外は、実施例2と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にオフセット印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは1.0μmであった。

【0066】実施例18

実施例8におけるインク組成物の調製において、実施例8で使用した赤外発光蛍光体(Nd0.1Yb0.1Y0.8PO₄)に代えて、実施例16で得られた赤外発光蛍光体(Nd1.8Yb0.2Ca5(MoO₄)₈)を同量使用した以外は、実施例8と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にインクジェットプリンターにより印刷した。

【0067】比較例1

実施例1におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンを省いた以外は、実施例1と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5μmであった。

【0068】比較例2

実施例2におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンおよびジフェニルー2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを省いた以外は、実施例2と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にオフセット印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは1.0μmであった。

【0069】比較例3

実施例3におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンを省いた以外は、実施例3と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5μmであった。

【0070】比較例4

実施例4におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンを省いた以外は、実施例4と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5μmであった。

【0071】比較例5

実施例5におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンおよびジフェニルー2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを省いた以外は、実施例5と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にオフセット印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは1.0μmであった。

【0072】比較例6

実施例6におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンおよびジフェニルー2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを省いた以外は、実施例6と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にオフセット印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは1.0μmであった。

【0073】比較例7

実施例7におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンを省いた以外は、実施例7と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5μmであった。

【0074】比較例8

実施例8におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンを省いた以外は、実施例8と同様にしてインク組成物を調製し、このインク組成物を用いて、インクジェットプリンターで紙上に印字した。

【0075】比較例9

実施例10におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンを省いた以外は、実施例10と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5μmであった。

【0076】比較例10

実施例16におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンを省いた以外は、実施例16と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5μmであった。

【0077】比較例11

実施例17におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンおよびジフェニルー2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを省いた以外は、実施例17と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にオフセット印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは1.0μmであった。

【0078】比較例12

実施例18におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンを省いた以外は、実施例18と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にインクジェットプリンター

により印刷した。

【0079】比較例13

実施例1におけるインク組成物の調製において、ドデシルアミンに代えてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダを同量使用した以外は、実施例1と同様にしてインク組成物を調製し、紙上にスクリーン印刷により印刷した。このときの赤外発光層の厚さは5 μ mであった。

【0080】各実施例および比較例で得られたインク組成物を印刷または印字した紙上の赤外発光層の発光強度を調べた。この発光強度はNbとYbを含む赤外発光蛍光体を使用した場合、波長810nmの光源で励起を行い、ピーク感度980nmのシリコン光検出器で発光を受光することにより発光強度を測定した。なお、励起光の反射光の影響を防ぐため受光素子の前面に光学フィ

ルタ(1mp)を用いた。

【0081】また、Ybを含む赤外発光蛍光体を使用した場合、波長950nmの光源で励起し、消灯200 μ s後ピーク感度980nmのシリコン光検出器で残光を受光することにより発光強度を測定した。

【0082】なお、発光強度は、Ndを含む赤外発光蛍光体を使用する場合、実施例1および実施例16の値を100として表示し、YbとYを含む赤外発光蛍光体を使用した場合、実施例3の値を100として表示した。さらに、インクジェットプリンターで印字した場合は、実施例8の値を100として表示した。下記表1はその結果である。

【0083】

表1

	発光強度		発光強度
実施例1	100	比較例1	86
" 11	101		
" 12	98		
" 2	8.5	比較例2	4.3
" 4	105	" 4	84
" 6	8.7	" 6	4.5
" 7	22	" 7	16
" 10	42	" 9	31
" 13	8.3		
" 14	7.5		
" 15	7.9	比較例13	30
実施例3	100	比較例3	84
" 5	8.7	" 5	4.6
実施例8	100	比較例8	71
" 9	105		
実施例16	100	比較例10	40
" 17	9.0	" 11	1.3
" 18	102	" 12	80

【0084】

【発明の効果】上記表1から明らかなように、実施例1～18で得られたインク組成物で印刷または印字された赤外発光層は、いずれも比較例1～13で得られたインク組成物で印刷または印字された赤外発光層に比し発光

強度がよく、このことからこの発明で得られるインク組成物、およびこのインク組成物を用いて印刷または印字された印刷物は、赤外発光蛍光体の分散性がよく、発光強度が高くて発光特性に優れていることがわかる。